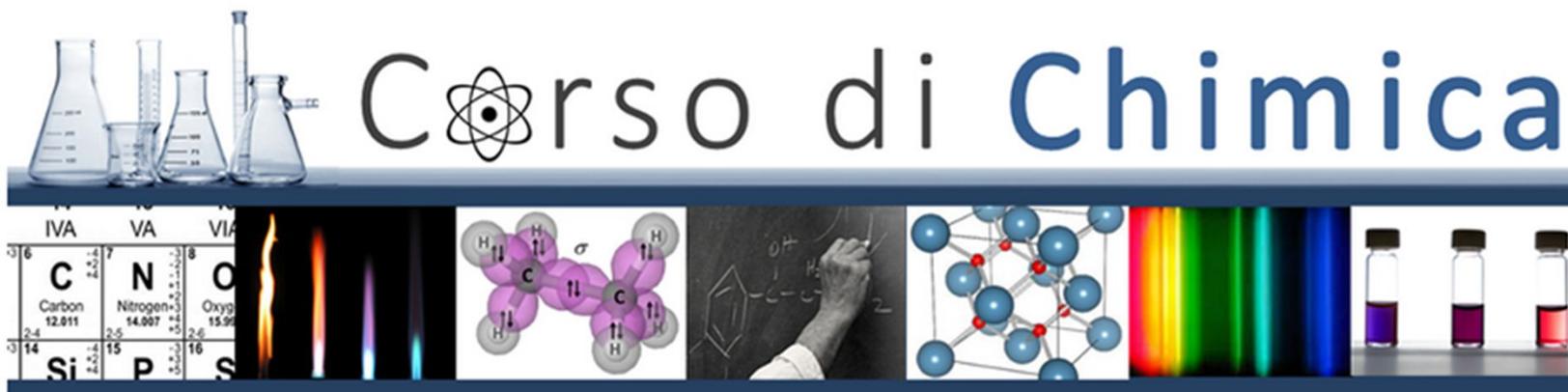




UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

**Alois Bonifacio**

([abonifacio@units.it](mailto:abonifacio@units.it))

Università di Trieste  
2020-21  
A. A.

Soluzioni e loro proprietà

# le soluzioni

## soluzione

*miscela fisicamente omogenea  
di due o più sostanze, la cui  
separazione è realizzabile  
mediante cambiamenti fisici*



# soluto e solvente: tipi di soluzioni

soluto

*componente presente in  
quantità minore*

solvente

*componente presente in  
quantità maggiore;*

- **soluzioni gassose**

- gas in gas (miscele gassose)

- ✓ **soluzioni liquide**

- ✓ gas in liquido ( $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ )
- ✓ liquido in liquido (etanolo in  $\text{H}_2\text{O}$ )
- ✓ solido in liquido ( $\text{NaCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ )

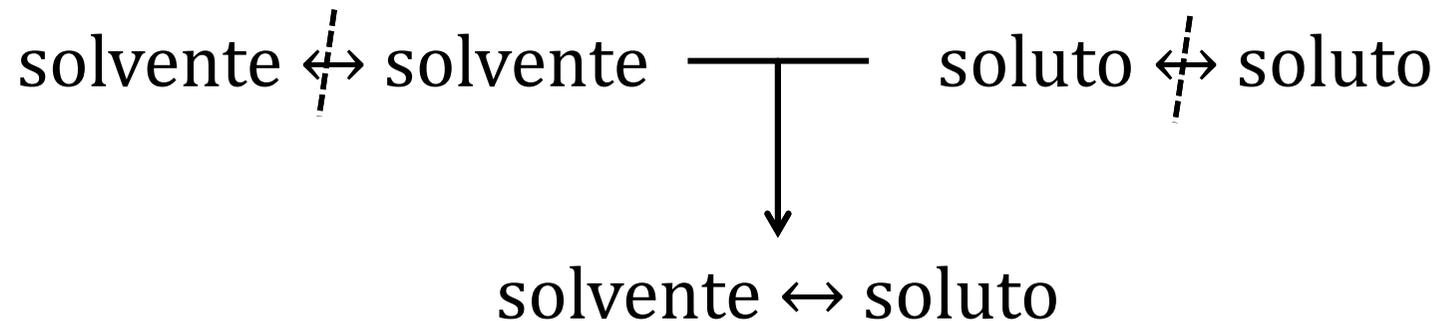
- **soluzioni solide**

- gas in solido ( $\text{H}_2$  in Pd)
- liquido in solido (amalgame di Hg)
- solido in solido (leghe metalliche)

# meccanismi di dissoluzione

## principi generali

- *il solvente deve essere in grado di formare legami intermolecolari con le molecole/ioni/atomi di soluto*
- *le energie di legame solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto devono essere comparabili*

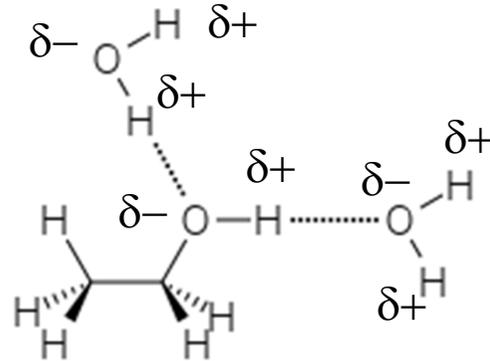


*solidi "covalenti" (es. diamante, quarzo) sono insolubili*

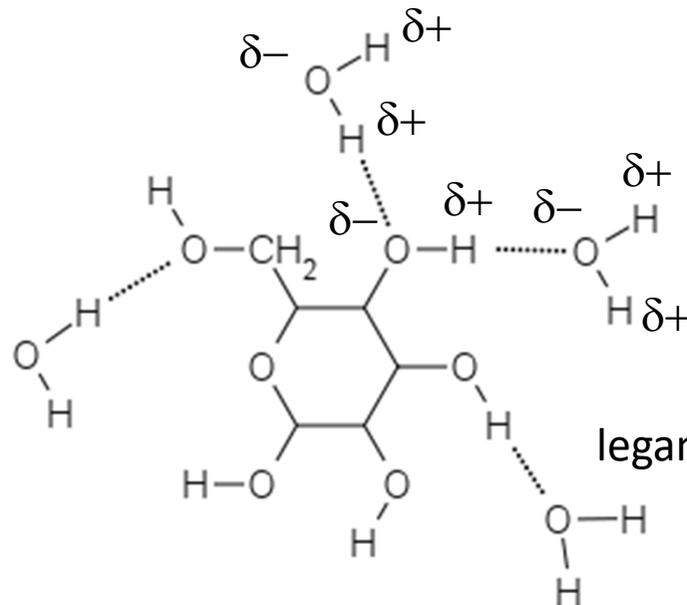
# meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

soluti **polari**: solubilizzazione mediata da legami H o dipolo-dipolo

liquidi  
(etanolo)



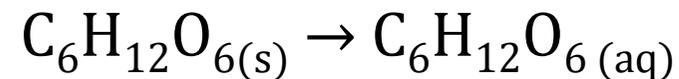
solidi  
(glucosio)



solvatazione

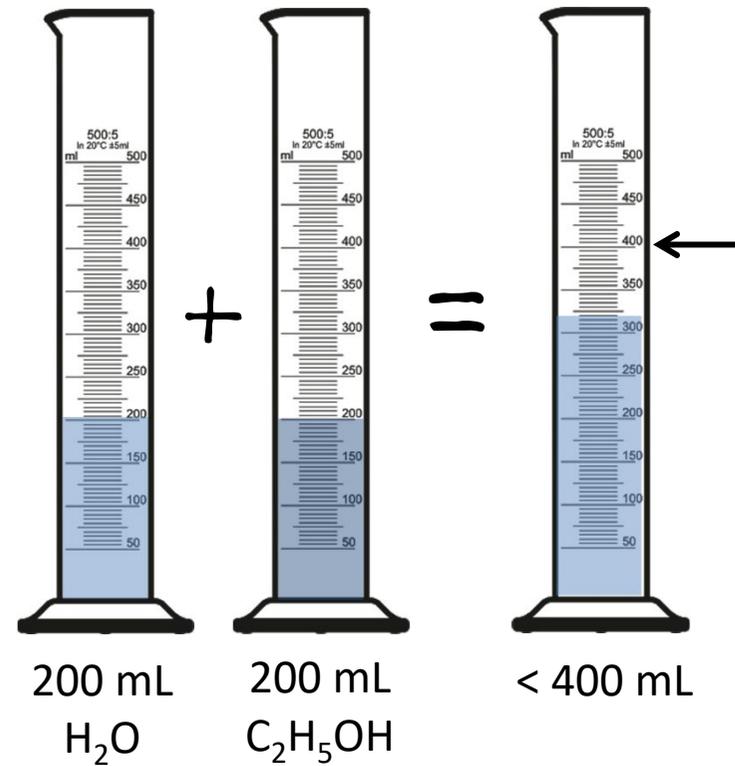
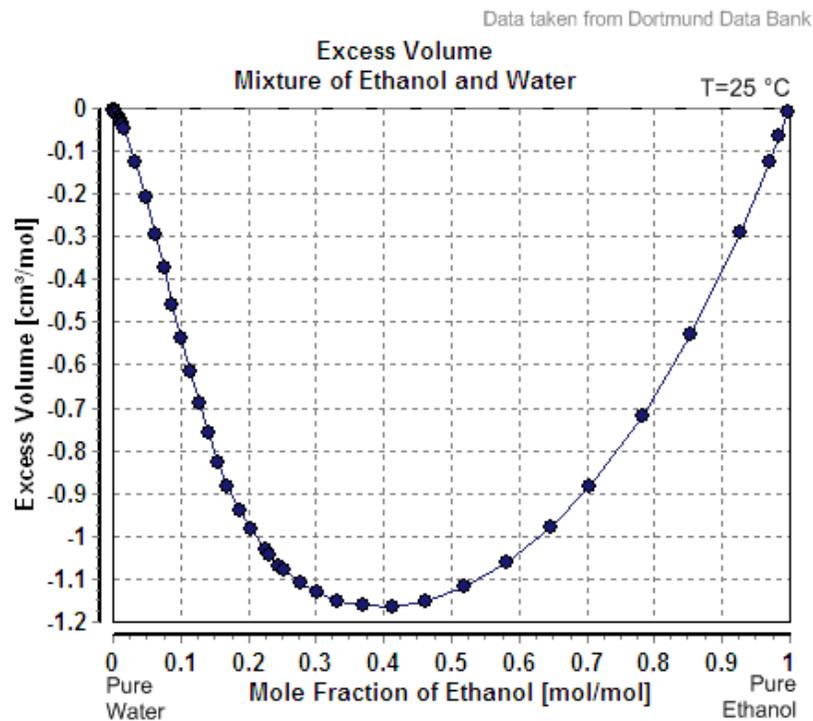
*le molecole di solvente  
circondano la molecola  
di soluto*

notazione:



# meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

*i volumi non sempre sono additivi*

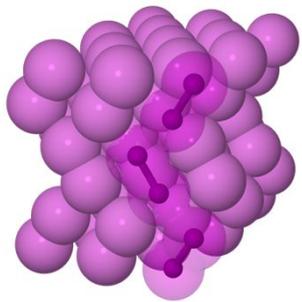


slides  
delle lezioni  
A. A. UNIFACIO

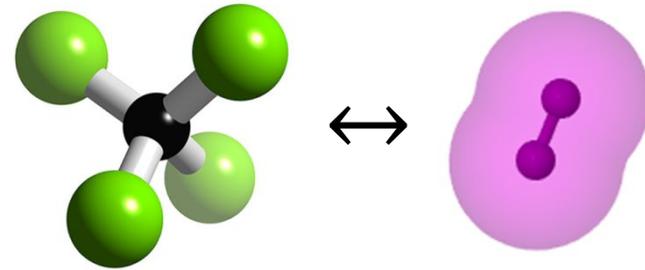
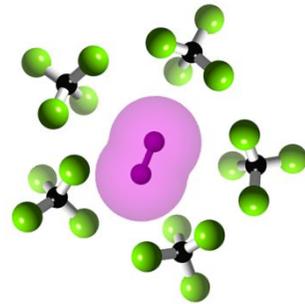
Università di Trieste  
2020-21  
A. A.

# meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

soliti **apolari**: solubilizzazione mediata da forze di London



*esempio iodio  
molecolare*



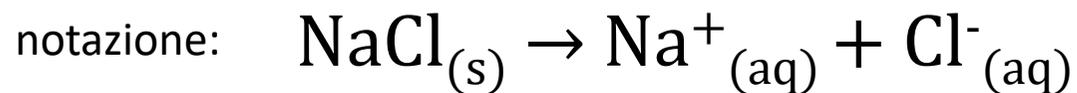
# meccanismi di dissoluzione: soluti ionici

soluti **ionici**: solubilizzazione mediata da forze **ione-dipolo**

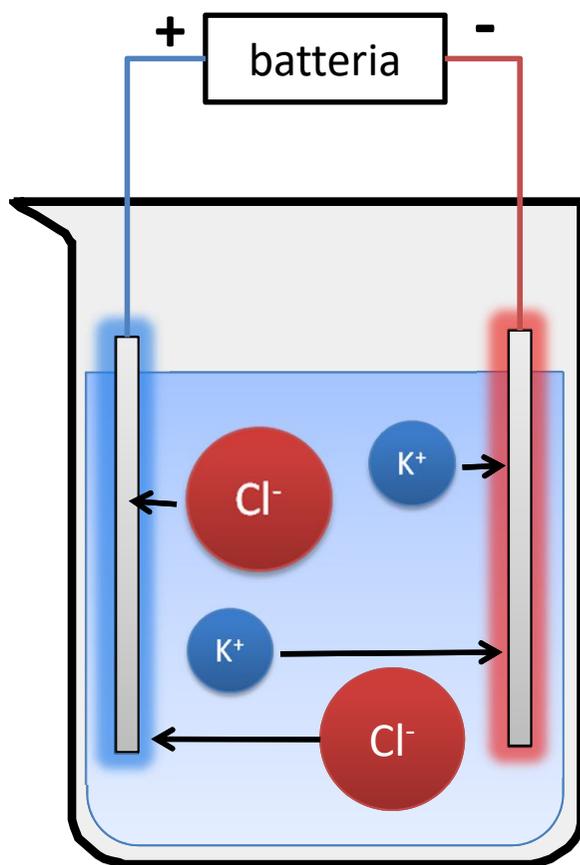


idratazione

*i.e. solvatazione se il  
solvente è l'acqua*



# soliti ionici: elettroliti



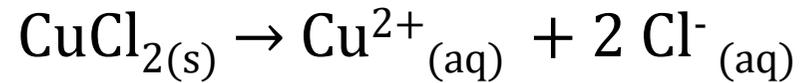
## elettrolita

*composto chimico che in fase liquida (in soluzione o fuso) si dissocia (totalmente o parzialmente) in due o più ioni*

gli elettroliti, se sciolti in acqua, conducono la corrente elettrica

# elettroliti forti e deboli

elettrolita forte  
*si dissocia completamente*



di-cloruro di calcio (sale)

elettrolita debole  
*si dissocia parzialmente*



acido acetico (acido debole)

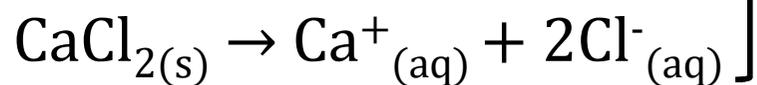
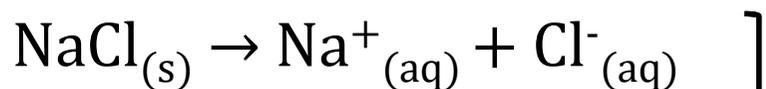
l'acido acetico è un elettrolita debole perchè non dissocia completamente in ione acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ ) e  $\text{H}^{+}$

non elettrolita  
*non si dissocia*

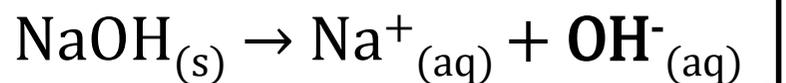
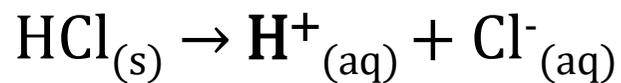


etanolo

# elettroliti forti e deboli



composti ionici → elettroliti forti



acidi e basi forti → elettroliti forti

acidi e basi deboli → elettroliti deboli

la maggiorparte dei composti  
molecolari che non sono acidi e  
basi sono non-elettroliti

## *Acidi forti*

HCl, HBr, HI

HNO<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

HClO<sub>4</sub>

## *Basi forti*

Idrossidi dei metalli  
del Gruppo IA

# concentrazione

*indica la quantità di soluto  
disciolta nella soluzione*

- **composizione percentuale**
  - in peso (g soluto su 100 g soluzione)
  - in volume (volume soluto su 100 volumi di soluzione)
  - peso/volume (g soluto su 100 ml di soluzione)
- **molarità M** – mol soluto / 1 litro di soluzione
- molalità m – mol soluto / 1000 g di solvente
- frazione molare  $\chi$  – moli soluto / moli totali
- parti per milione ppm

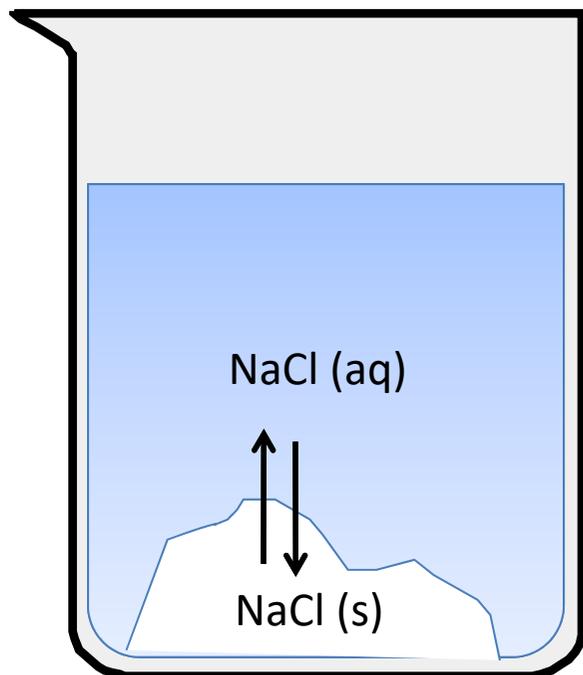
---

notazione molarità:  $[\text{Na}^+] = 3 \text{ M} = 3 \text{ mol/L}$

M dipende da T  $\leftrightarrow$  m non dipende da T

M  $\leftrightarrow$  densità  $\leftrightarrow$  m

# solubilità



## soluzione satura

*soluzione che ha una concentrazione di soluto pari a quella presente in soluzioni in equilibrio con del soluto indisciolto (i.e. “**corpo di fondo**” nel caso di un solido), a determinate  $T$  e  $p$ .*

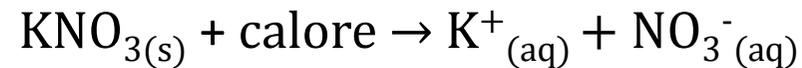
## solubilità

*concentrazione di un dato soluto in una soluzione satura (i.e. massima concentrazione ottenibile per un dato soluto in un dato solvente a date  $T$  e  $p$ )*

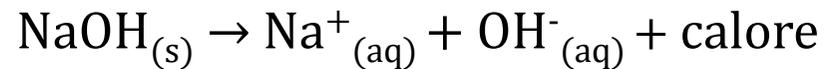
# solubilità e temperatura



processo ENDOTERMICO



processo ESOTERMICO

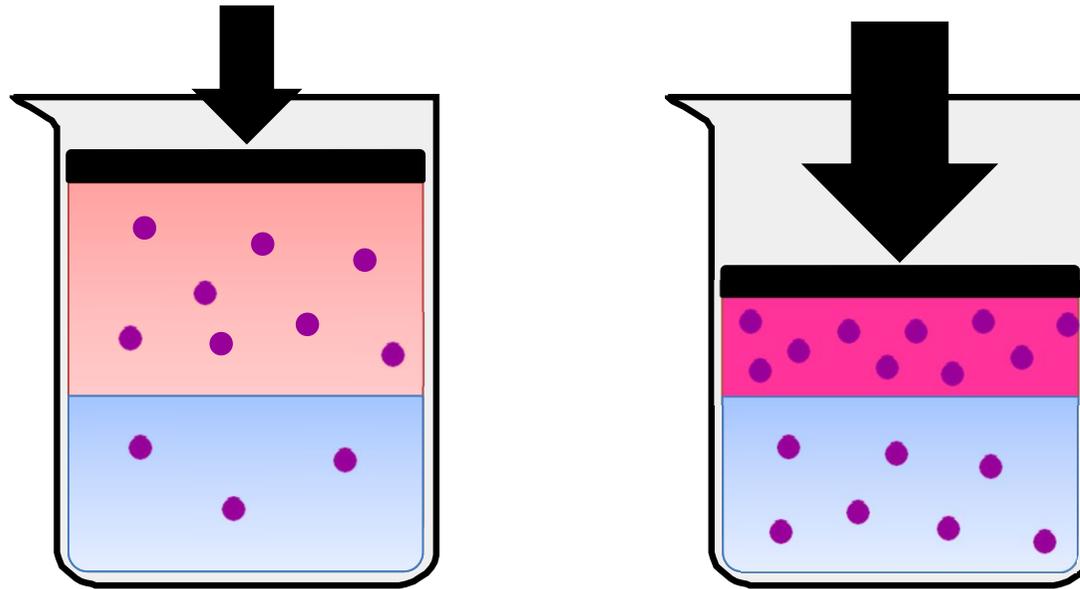


La solubilità di un solido dipende dalla temperatura, e può aumentare o diminuire con la temperatura  
Dipende se il processo di dissoluzione assorbe o rilascia calore

in genere la solubilità di  
un gas in acqua diminuisce  
con la temperatura



# solubilità e pressione – legge di Henry



*la solubilità di un gas è direttamente  
proporzionale alla sua pressione parziale  
nella fase gassosa soprastante la soluzione*

$$S = K_H \cdot p$$

$K_H$  costante di Henry, dipende da  
soluto, solvente e  $T$

# le proprietà colligative

come cambiano le proprietà fisiche di una soluzione rispetto a soluto e solvente puri?

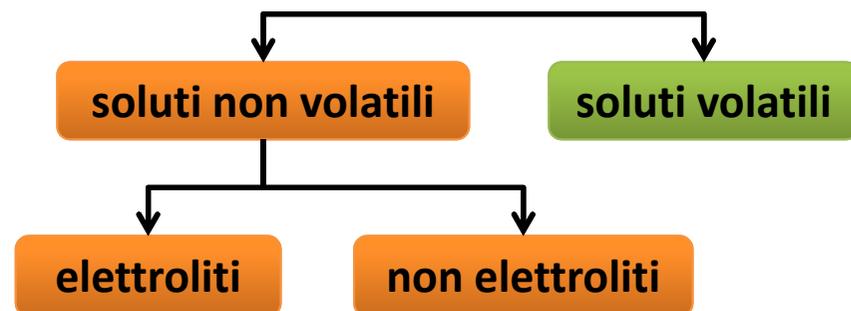
## proprietà colligative

*proprietà fisiche delle soluzioni che dipendono esclusivamente dal numero di particelle di soluto presente (molecole, o ioni) e non dalla loro natura chimica*

*lat. “colligare”, legare insieme;*  
tutte le soluzioni, a prescindere dalla natura chimica dei soluti, sono legate tra loro nell’averle le stesse proprietà

- abbassamento tensione vapore
- innalzamento ebullioscopico
- abbassamento crioscopico
- pressione osmotica

*diversi tipi di soluto*



# soluzioni ideali

*soluzioni per le quali la dissoluzione del soluto nel solvente non comporta nessun rilascio o sottrazione di calore, ossia senza variazione di temperatura per il sistema*

- nessuna  $\Delta T$
- nessuna  $\Delta V$

soluto  $\leftrightarrow$  soluto  
solvente  $\leftrightarrow$  solvente  
solvente  $\leftrightarrow$  soluto



interazioni  
aventi stessa  
forza

# legge di Raoult (caso di un soluto non volatile)

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

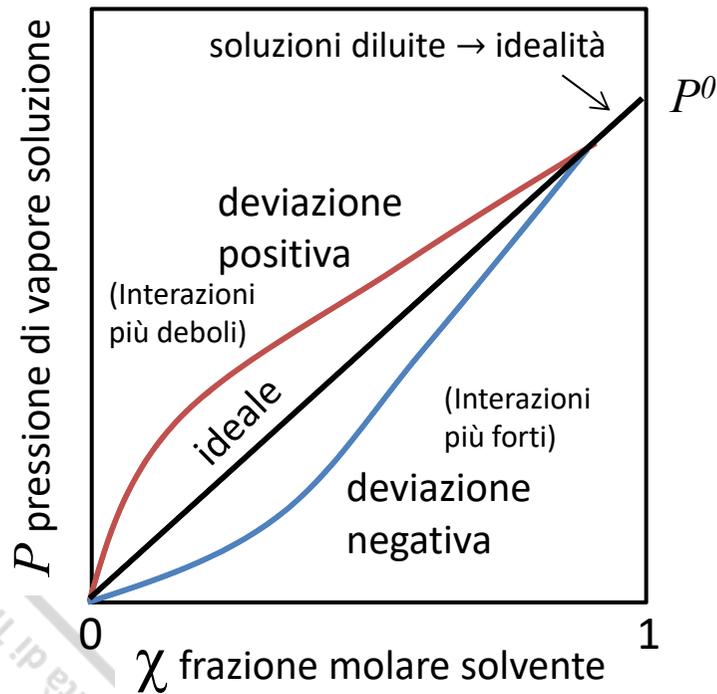
$$P = P^0 \cdot \chi_{\text{solvente}}$$

pressione di  
vapore della  
soluzione

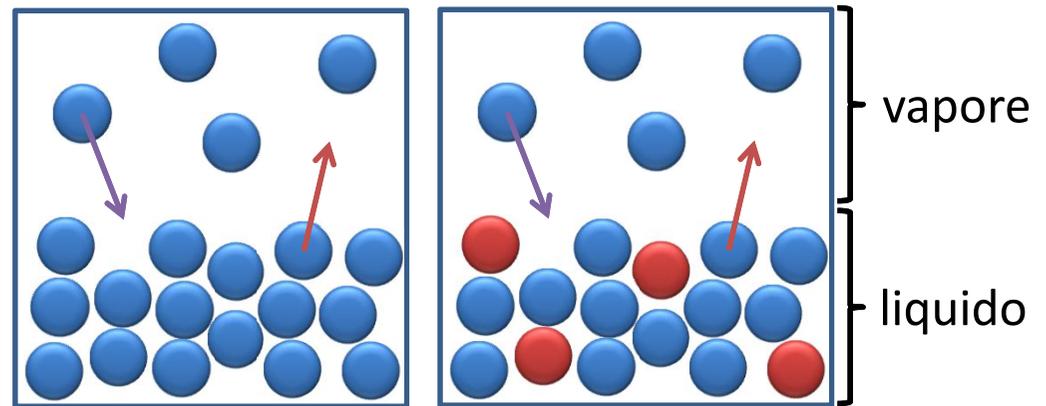
pressione di  
vapore del  
solvente puro

frazione molare  
del solvente

$$\chi_A = \frac{\text{moli}_A}{\text{moli totali}}$$



interpretazione molecolare:



A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# legge di Raoult (caso di un soluto non volatile)

$$P = P^0 \cdot \chi_{\text{solvente}}$$

↑                    ↑                    ↑

pressione di    pressione di    frazione molare  
vapore della    vapore del    del solvente  
soluzione       solvente puro

$$\chi_A = \frac{\text{moli}_A}{\text{moli totali}}$$

$$\Delta P = P - P^0 = P^0 \cdot \chi_{\text{solv}} - P^0$$

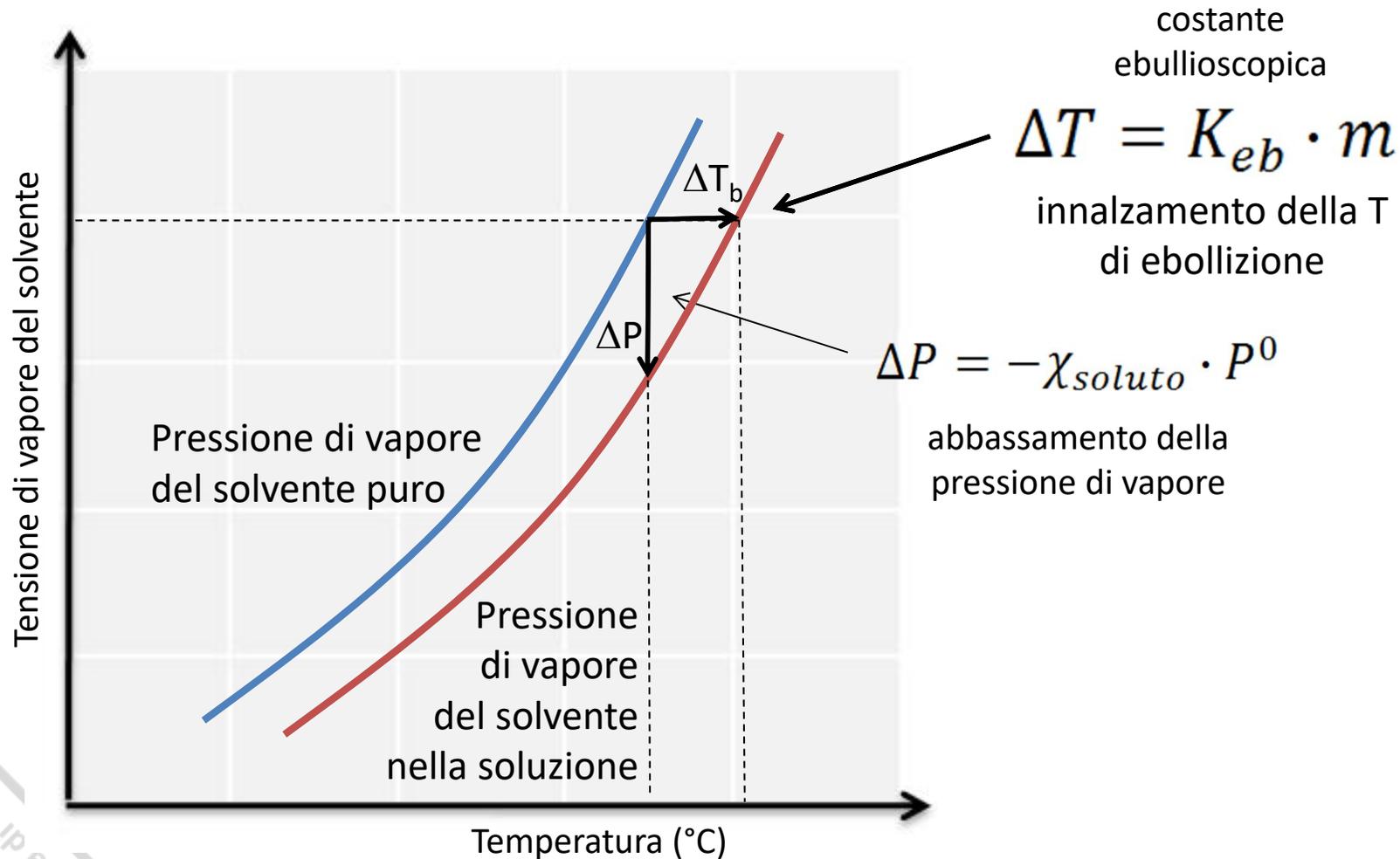
$$\Delta P = P^0 \cdot (\chi_{\text{solv}} - 1) = -\chi_{\text{soluto}} \cdot P^0$$

$$\Delta P = -\chi_{\text{soluto}} \cdot P^0$$

*l'abbassamento della pressione di  
vapore è proporzionale alla frazione  
molare di soluto*

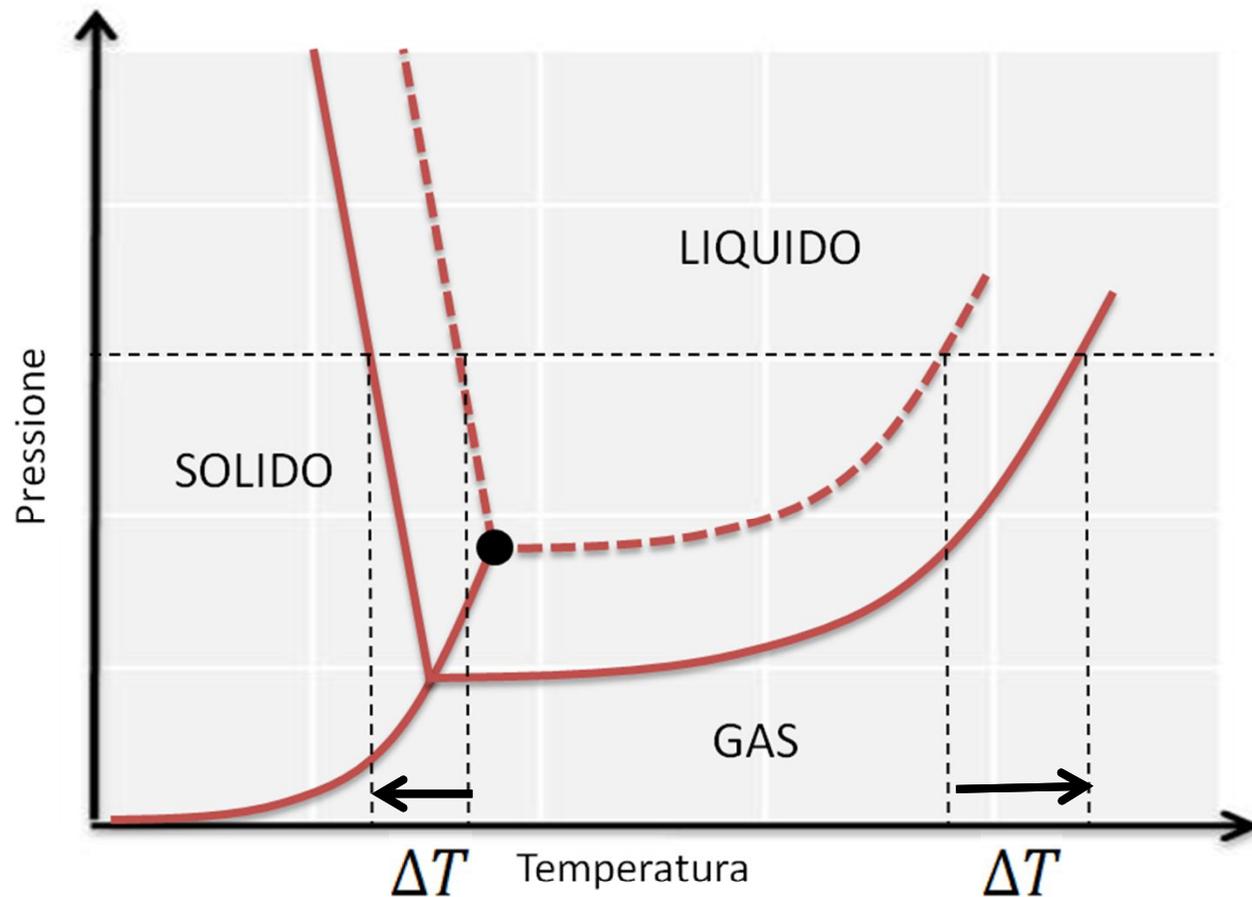
# innalzamento ebullioscopico...

è una conseguenza dell'abbassamento della pressione di vapore



# ... e abbassamento crioscopico

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



costante  
crioscopica

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

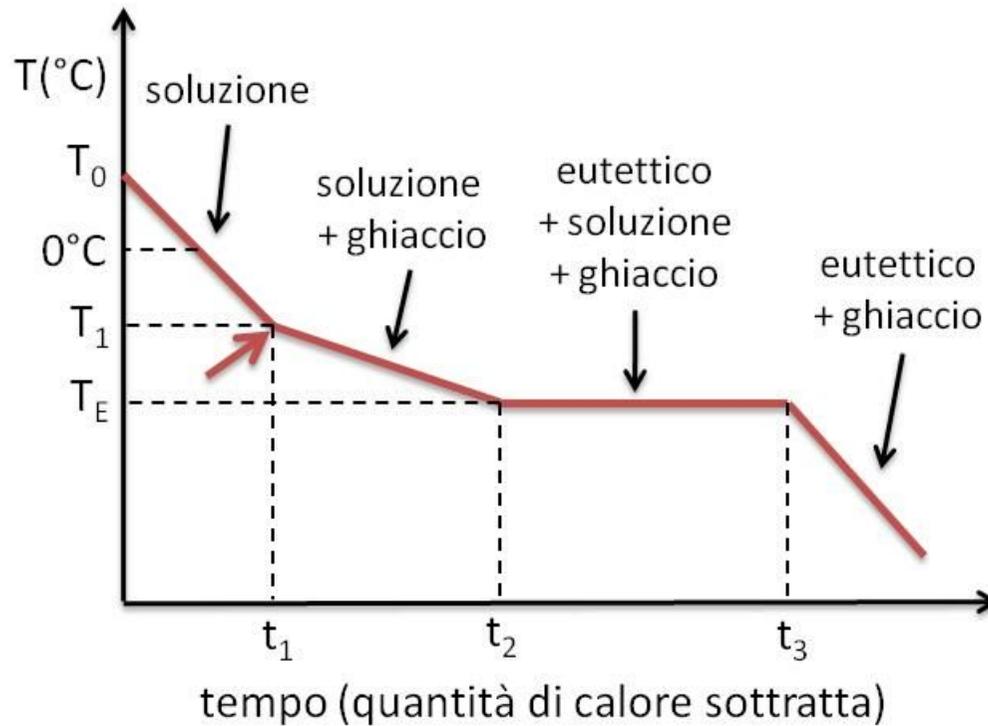
abbassamento della T  
di congelamento

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

A.A.  
2020-21  
Università di Trieste

# raffreddamento di una soluzione



**una soluzione non presenta  
un punto di congelamento  
definito in modo netto**

*da  $t_1$  a  $t_2$  cambia la  
concentrazione della soluzione!*

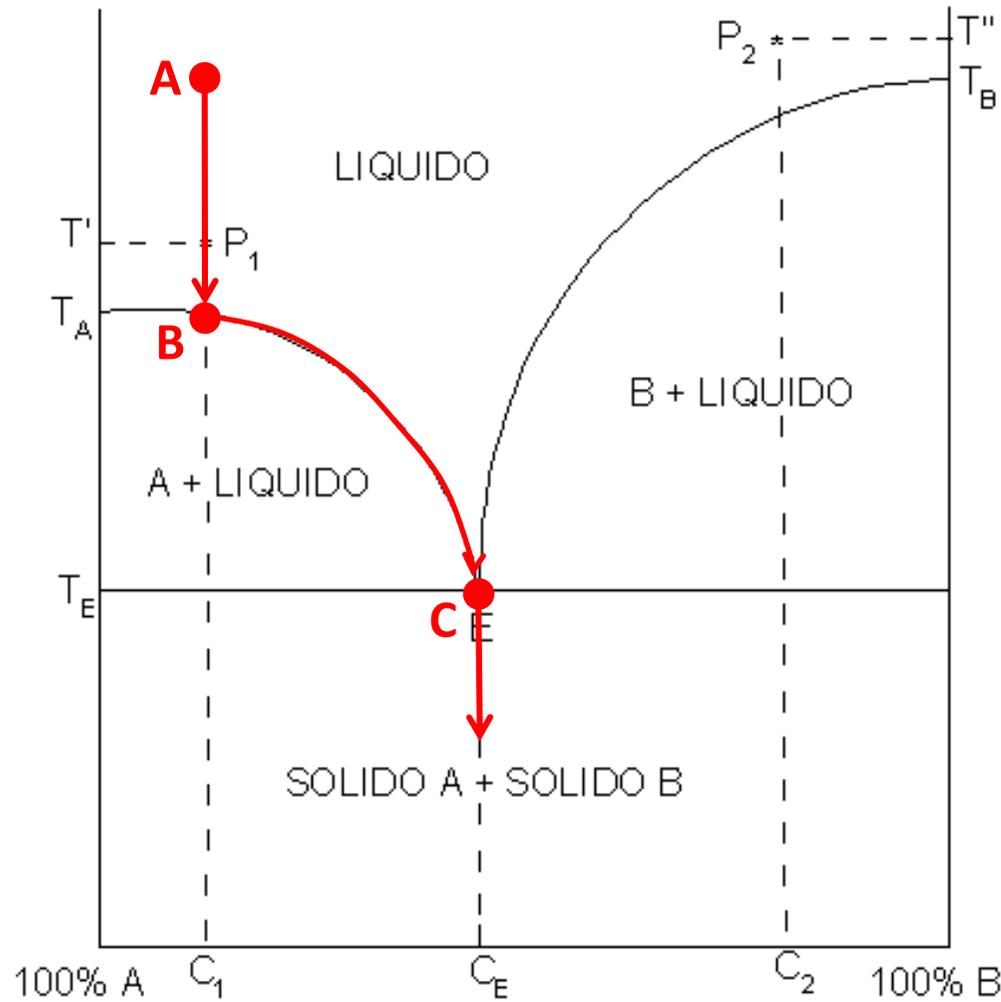
**eutettico**

*massa solida costituita dall'insieme  
dei cristalli di solvente e soluto*

**concentrazione eutettica**

*concentrazione della soluzione da  
cui si separa l'eutettico alla  $T_E$*

# diagramma di stato di una miscela binaria

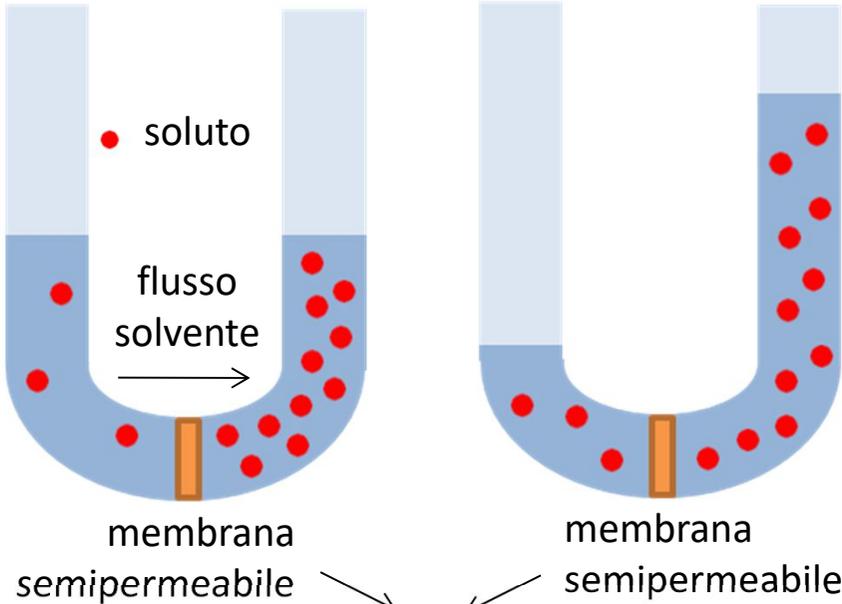


# osmosi

soluzione diluita

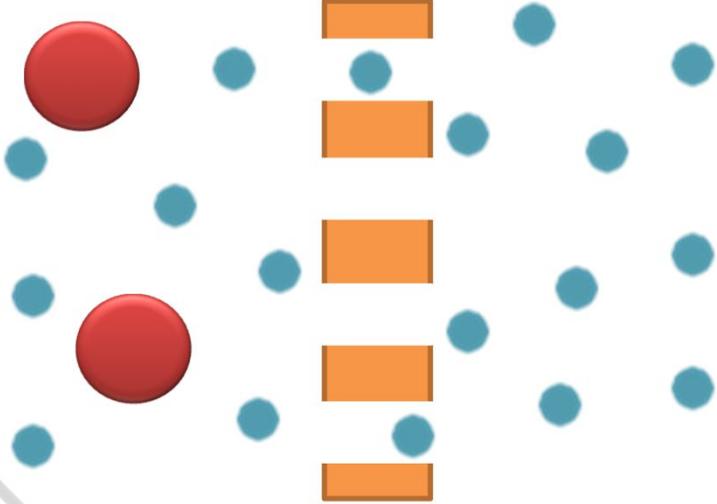


soluzione concentrata



membrana semipermeabile

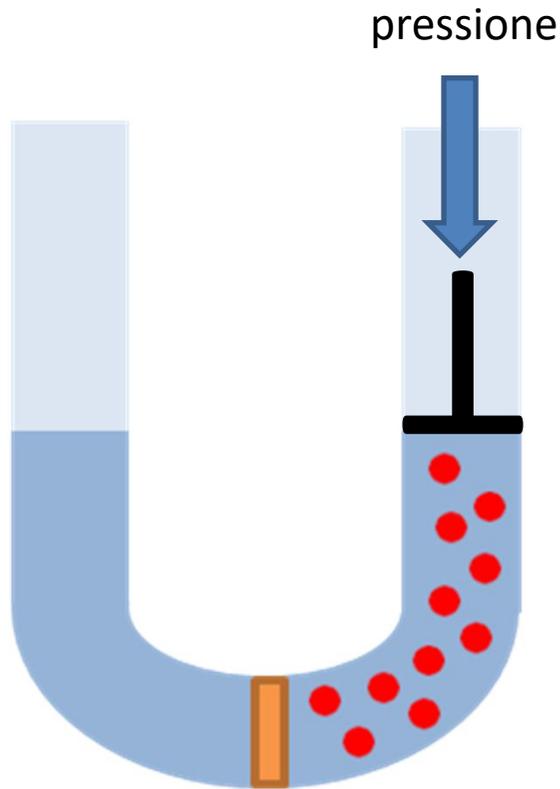
membrana semipermeabile



# osmosi

*migrazione spontanea del solvente attraverso una membrana semipermeabile dalla soluzione più diluita a quella più concentrata*

# pressione osmotica



pressione osmotica  
*pressione che è necessario  
esercitare per fermare il  
flusso osmotico*

$$\Pi = C R T$$

↑                      ↑  
pressione              concentrazione  
osmotica                molare

# proprietà colligative ed elettroliti

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Pi = C R T$$

dipendono da M, m ossia dal numero TOTALE di moli di soluto

per elettroliti si applica un fattore correttivo  
nel caso di elettroliti forti:

$$m \rightarrow i \cdot m$$

$$C \rightarrow i \cdot C$$

$i$ : numero di ioni dissociati



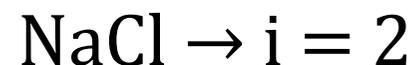
1 mole  
NaCl

1 mole  
Na<sup>+</sup>

1 mole  
Cl<sup>-</sup>



totale di 2 moli



# proprietà colligative ed elettroliti

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Pi = C R T$$

dipendono da M, m ossia dal numero TOTALE di moli di soluto

per elettroliti si applica un fattore correttivo nel caso di elettroliti forti:

$$m \rightarrow i \cdot m$$

$$C \rightarrow i \cdot C$$

*i*: coefficiente di Van't Hoff

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

grado di  
dissociazione  
(tra 0 e 1)

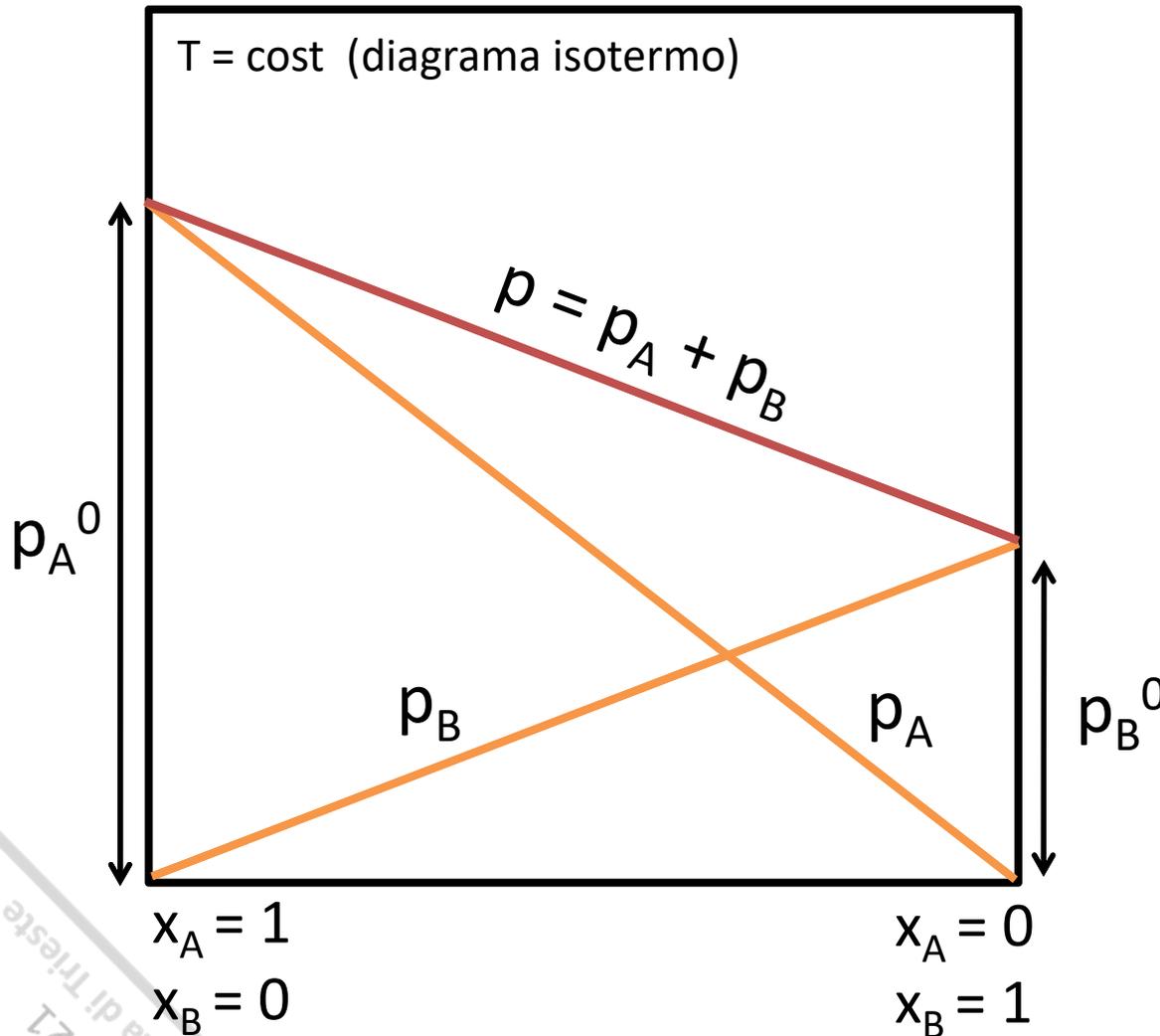
numero di ioni  
costituenti  
l'elettrolita

$$\alpha = 1 \rightarrow i = n \quad \text{elettroliti forti}$$

$$\alpha = 0 \rightarrow i = 1 \quad \text{non-elettroliti}$$

# legge di Raoult (caso di un soluto volatile)

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



$$P_A = \chi_A \cdot P_A^0$$

$$P_B = \chi_B \cdot P_B^0$$

*la pressione di vapore di ciascuna specie è proporzionale alla sua frazione molare*

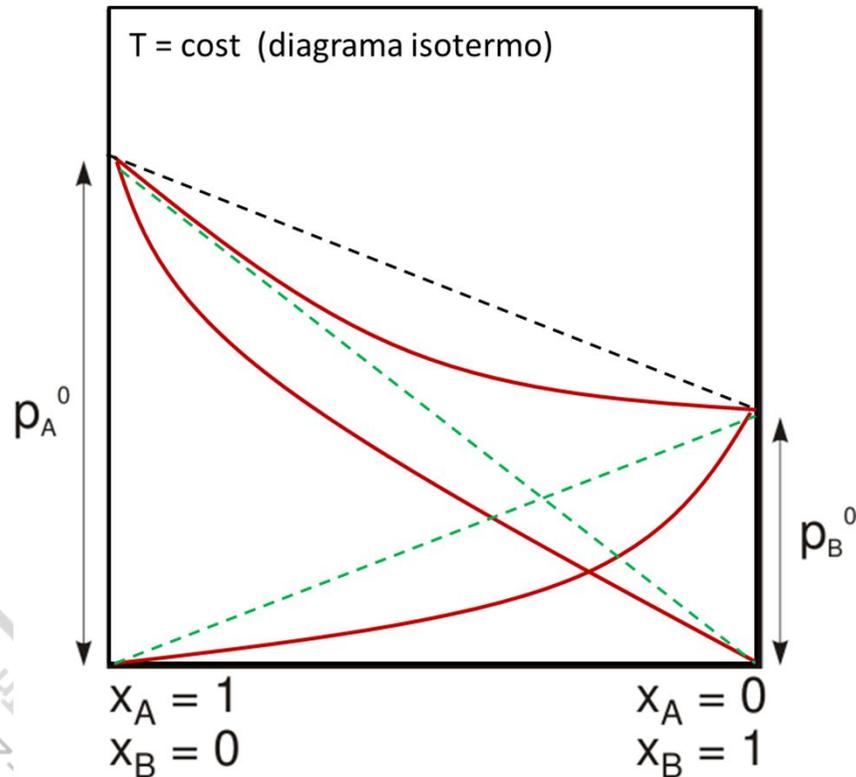
A.A.  
2020-21  
Università di Trieste

# legge di Raoult (caso di un soluto volatile)

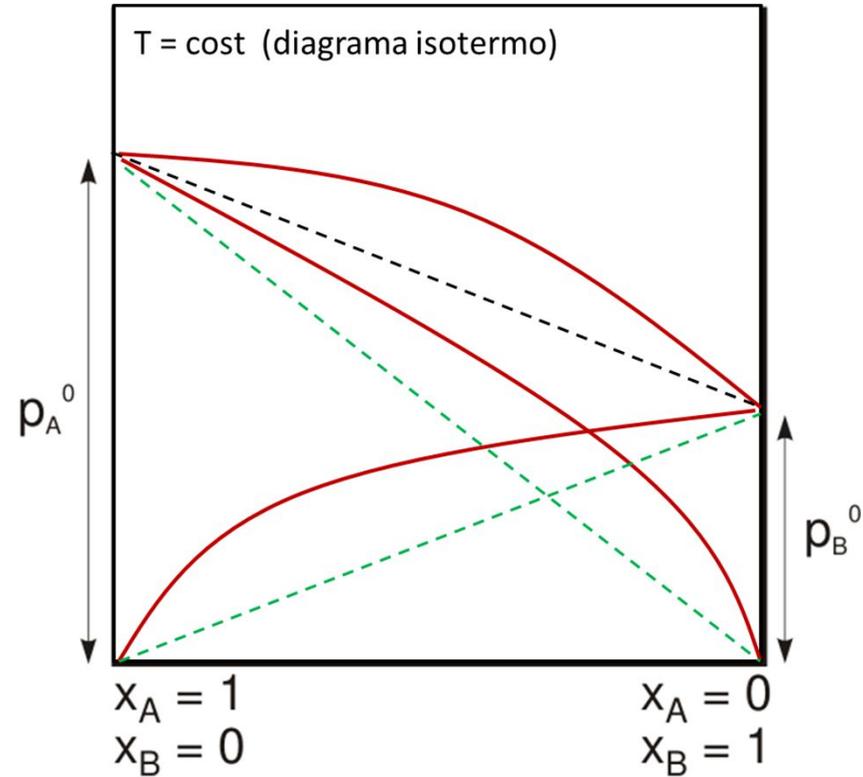
## deviazioni dal comportamento ideale

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

(deviazioni negative;  
sviluppo di calore;  
interazioni più forti)



(deviazioni positive;  
assorbimento di calore;  
interazioni più deboli)

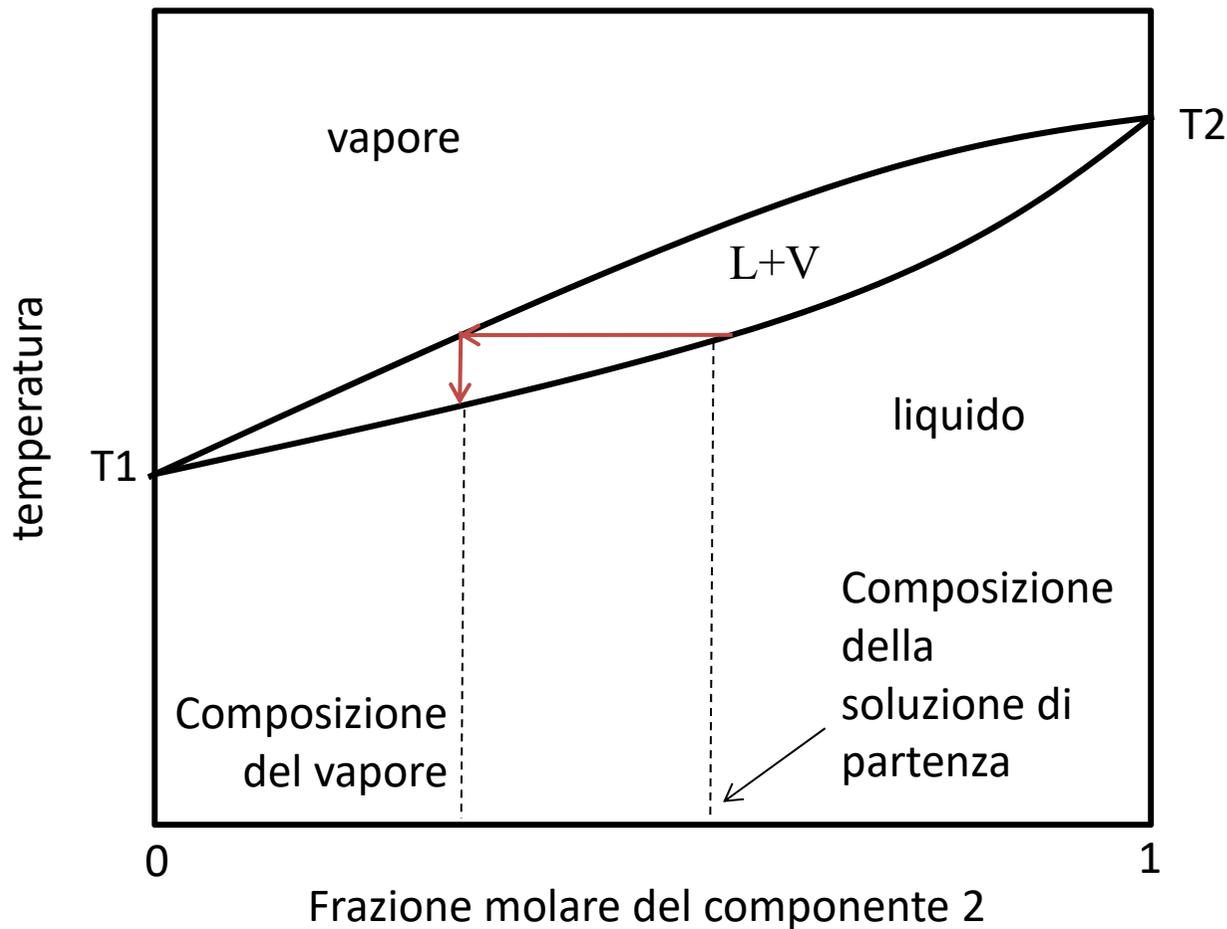


Universit a  
2020-21  
A. A. Trieste

# distillazione

*la fase liquida è in equilibrio con la fase vapore  
più ricca del componente più volatile*

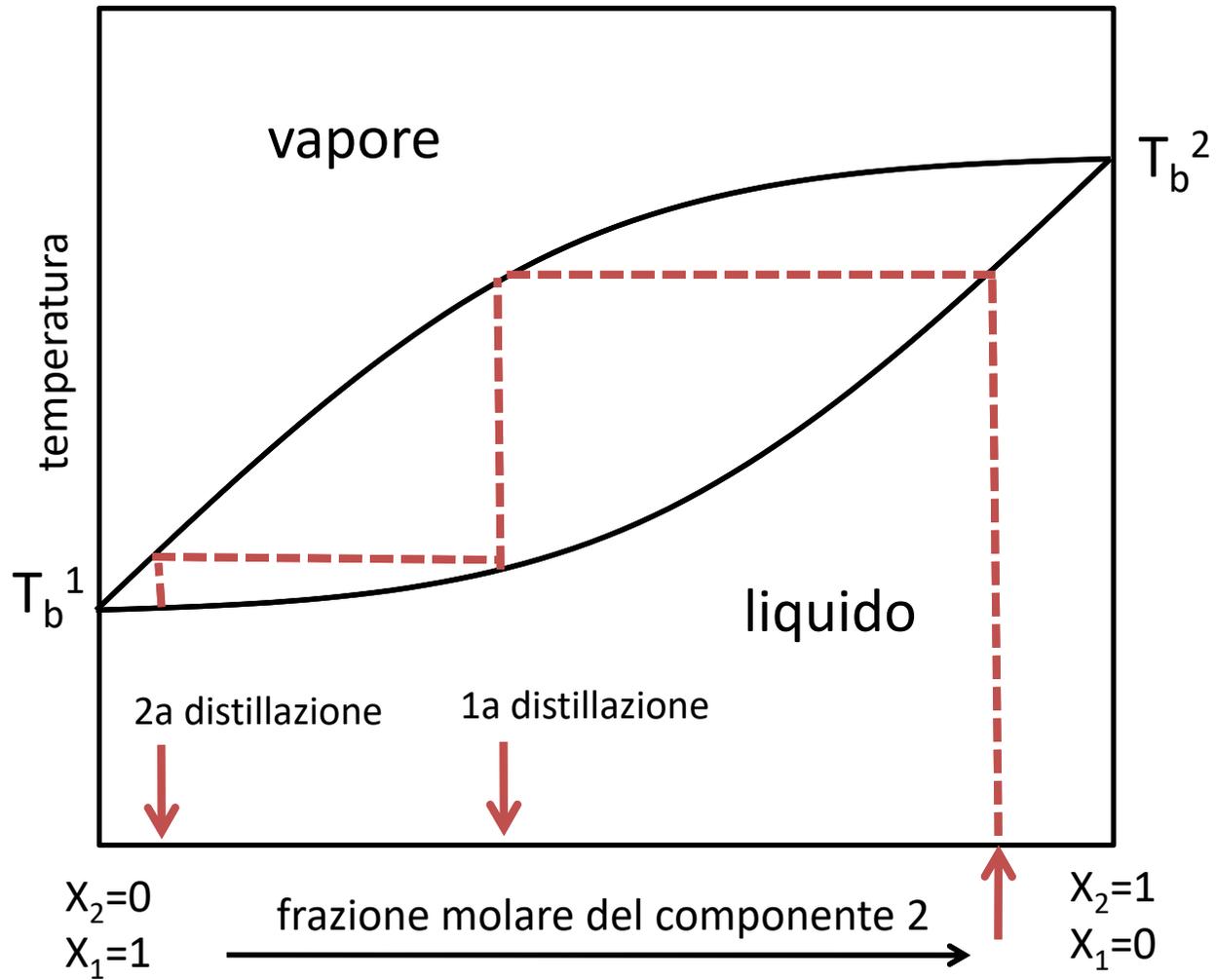
diagramma di stato "a lente" – isobaro (P cost)



slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

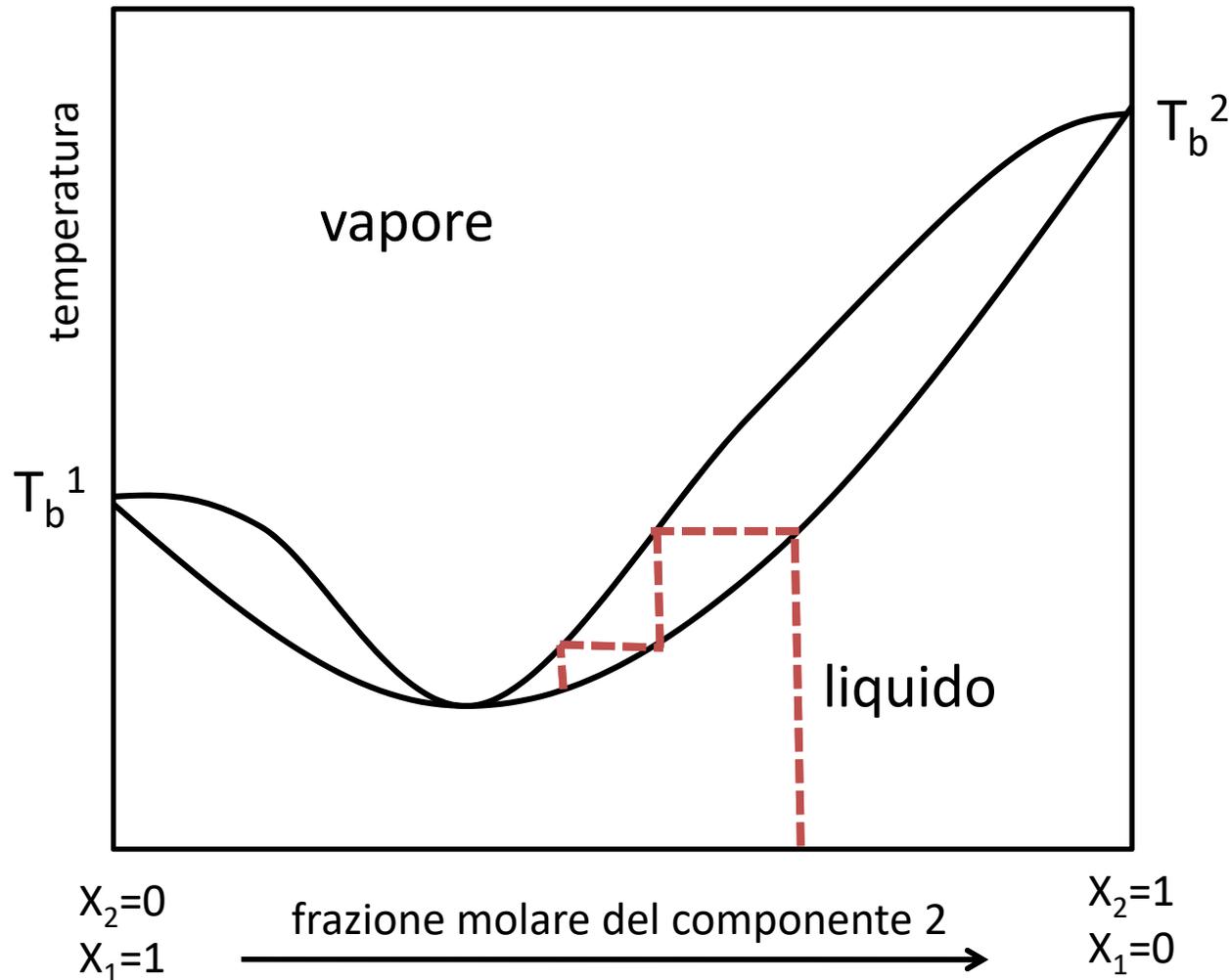
# distillazione



# miscele azeotropiche

*miscele di due liquidi completamente miscibili nelle quali i componenti sono presenti secondo definite percentuali per le quali il vapore ha la stessa composizione del liquido*

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# sospensioni colloidali

## colloide

*miscela di due o più sostanze in cui una fase è sospesa, sotto forma di piccolissime particelle, in una seconda fase*

